

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10208296 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 08 . 98**

(51) Int. Cl

G11B 7/24

G11B 7/24

G11B 7/00

(21) Application number: **09011559**

(22) Date of filing: **24 . 01 . 97**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **OGAWA SHUICHIRO
TAKEGUCHI KEIGO**

(54) **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the optical constant of a specific wavelength region and to obtain a phase transition type information recording medium having excellent optical characteristics by controlling the attenuation constant k_a at the amorphous of an optical recording layer contg. at least Te to a specific range.

SOLUTION: This optical recording medium has the optical recording layer contg. at least Te on a substrate. In addition, the attenuation constant k_a at the amorphous of the optical recording layer is specified to ≤ 2.5 at a

wavelength of 400 to 500nm. If the attenuation constant at the amorphous is larger than 2.5, optical characteristics and recording and erasing characteristics may not be satisfied even when any film constitution is adopted. The attenuation constant at the amorphous suffices with ≤ 2.5 but is specified preferably to ≤ 0.5 . If the attenuation constant at the amorphous is smaller than 0.5, absorption decreases and the erasing characteristic is deteriorated. A larger capacity is obtainable by subjecting such recording medium to mark edge recording by using a short-wavelength laser.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-208296

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 1 1 B 7/24	5 1 1	G 1 1 B 7/24
	5 2 2	5 1 1
		5 2 2 A
7/00		7/00 Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-11559

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月24日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小川 周一郎

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 竹口 圭吾

静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 波長400nm～500nmレーザに適した光学特性をもつ記録消去特性にすぐれた短波長レーザ用相変化型記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に少なくともTeを含む光記録層を有し、かつ、該光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaが波長400～500nmにおいて2.5以下となる短波長レーザ用相変化型情報記録媒体を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくともTeを含む光記録層を有し、かつ、該光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaが波長400～500nmにおいて2.5以下であることを特徴とする短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

【請求項2】 光記録層が、30ppm以上10000ppm以下の水素を含有することを特徴とする請求項1記載の短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

【請求項3】 請求項1又は2の相変化型情報記録媒体に短波長レーザを用いてマークエッジ記録を行うことを特徴とする情報記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、400nm～500nm領域の集光したレーザにより、情報の記録、再生、消去が可能な光学式の相変化型情報記録媒体に関するものである

【0002】

【従来の技術】近年の情報化社会に呼応して、情報の高度化、多量化が進んでおり、高性能大容量の記録媒体の研究開発が活発化している。このような大容量の記録媒体の一つが光ディスクであり、情報の記録、再生が可能な媒体として、CDやCD-ROM等が現在大きな市場を形成している。一方、情報の記録、再生、消去が可能な書き換え型光記録材料としては、主として光磁気記録方式と相変化記録方式が知られている。相変化記録方式は、単一ビームでのオーバーライトが可能であり、かつ、それに用いる光学系も単純化できることから、実用化され、さらに、近年、相変化記録方式に用いられる媒体の高密度化の研究開発が急速に活発になってきている。

【0003】また、近年、短波長半導体レーザの研究が急速に進展しており、400～430nm付近の波長をもつ半導体レーザが数年後には実用化される勢いである。レーザの波長が半分になることにより、同じ集光レンズを用いてもレーザビームを半分の径に絞ることが可能になり、その結果、面密度としての光ディスクの容量は4倍になる。そのため、400～430nmの波長に対応した優れた光学特性をもつ記録媒体の出現が期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在の相変化型記録方式に多く使用されている半導体レーザの波長は、680nmである。従って、現在商品化あるいは開発されている相変化記録媒体はこの波長に適した光学特性を有している。このような場合、通常はアモルファスの消衰係数と結晶の消衰係数の差が大きいため、アモルファスの反射率と結晶の反射率が大きく異なり、記録に必要な光学的コントラストを得ることができる。

【0005】しかしながら、このような680nmの波長の半導体レーザに対応した記録媒体を、そのまま400nm～500nmの短波長半導体レーザ用の記録媒体として用いた場合、必要十分な光学特性を満足させることはできない。すなわち、記録消去特性あるいは安定性を確保した上で、光学特性を満足させることができない。これは主にアモルファスの消衰係数と結晶の消衰係数の差が小さくなることに起因している。そのため、相変化記録媒体の光記録層として実用化されている、少なくともTeを含む光記録層の光学定数（屈折率、消衰係数）をコントロールすることができる効果的な技術が開発されることが期待されていた。

【0006】本発明は、上記事情に鑑みて開発されたもので、少なくともTeからなる光記録層を有する相変化型記録媒体において、400～500nm波長領域の光学定数をコントロールし、光学特性に優れた相変化型情報記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、前記光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaを特定の範囲にすることにより、上記目的が達成されることを見いだした。すなわち、本発明は、以下の発明を提供する。

(1) 基板上に少なくともTeを含む光記録層を有し、かつ、該光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaが波長400～500nmにおいて2.5以下であることを特徴とする短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

(2) 光記録層が、30ppm以上10000ppm以下の水素を含有することを特徴とする上記(1)記載の短波長レーザ用相変化型情報記録媒体。

【0008】ここで、さらに酸素及び／又は窒素を含有させることは本発明の好ましい態様である。

(3) 上記(1)又は(2)の相変化型情報記録媒体に短波長レーザを用いてマークエッジ記録を行うことを特徴とする情報記録方法。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の光記録層のアモルファスにおける消衰係数kaは、波長400～500nmにおいて2.5以下であることが必須である。このアモルファスの消衰係数が2.5より大きいとどのような膜構成をとっても、よい光学特性および記録消去特性を満足させることができない。このアモルファスの消衰係数は、2.5以下であればよいが、好ましくは0.5以上である。このアモルファスの消衰係数が0.5より小さいと、吸収が小さくなるため、消去特性が劣化する。

【0010】前記光記録層は、通常は、水素ガスを含む雰囲気中でスパッタすることによって作製できる。また、水素ガス導入管の外側にマイクロ波励起電極を配置して水素ラジカルを発生させて、スパッタ中に光記録層に水素を添加することも可能である。また、タングステ

ンワイヤーを加熱させ、水素ガスを解離させて水素ラジカルを発生させて、スパッタ中、光記録層に水素を添加することも可能である。

【0011】本発明の光記録層の代表的な作製方法としては、少なくともTeからなる合金ターゲットを水素を含む雰囲気下でスパッタする方法を挙げることができる。また、合金ターゲットではなく、それぞれの金属のターゲットを用いて共スパッタしてもよい。あるいは、水素含有の合金ターゲットを用いてスパッタすることもできる。

【0012】例えば、Ge、Te、Sbからなる合金ターゲット使用した場合は、それぞれの水素化物であるゲルマンガス、スチピンガス、水素化テルルなどを添加ガスとして用いることも可能である。更に酸素ガス、窒素ガスを用いて光記録層に酸素、窒素を水素と併せて含有させることが可能である。また、水素と酸素を光記録層に添加する場合は、スパッタ中の水分を用いることも可能である。水素と窒素を光記録層に添加する場合は、アンモニアなどの窒素水素化合物を使用することも可能である。

【0013】ここで、水素量が30ppm以下であると、光学特性が十分に確保できないし、水素量が1000ppmより多いと、レーザー光が照射する際膜の劣化が激しく、また、あまりにもアモルファスの消衰係数が小さくなるため消去ができなくなる。好ましい水素量としては、50ppm以上3000ppmである。更に、酸素を添加する場合には、酸素と水素の量比が重要である。酸素量が多いと合金の酸化がひどく、記録消去特性が劣化し、使用することができない。

【0014】本発明で用いる光記録層の膜厚は、光学特性、記録消去特性によって考慮しなくてはならないが、一般的には10nm以上50nm以下であり、好ましくは、20nm以上40nm以下である。この膜厚が厚すぎると、記録感度が下がるため好ましくない。この膜厚が薄すぎると、記録消去の繰り返し安定性が極端に悪くなり、かつ、記録コントラストが下がり好ましくない。

【0015】本発明の光記録媒体で用いる基板としては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ガラス、アルミニウム、セラミックスなどを用いることができる。また、光記録層の材料としては、結晶と非晶質との間で可逆的に相変化する少なくともTeを含む材料であればよい。少なくともTeを含有する光記録層としては、GeTe、Ge-Te-Sb、In-Sb-Te-Ag、Ge-Se-Sb、In-Sb-Te、In-Se-Teなどを好ましいものとして挙げることができる。更に好ましくは、Ge-Te-Sb、In-Sb-Te-Agを挙げることができる。これらの光記録層に添加されるその他の材料としては、さまざまな材料を挙げることができる。このような材料としては、Al, Si, S, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Mn, F

e, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Br, Ba, Pt, Au, Pb, Bi, C, N, O, F, Bなどを挙げることができる。また、前述の記録層にさまざまな有機物を添加させることもできる。

【0016】本発明の光記録媒体を構成する、記録層以外の層としては記録層を挟む上層保護層、下層保護層や反射層などを挙げることができる。また、必要ならば更に多層にすることも可能である。保護層の材料としてはZnS・SiO₂、Ta₂O₅、SiO₂、SiO、Al₂O₃、AlN、ZrO₂、TiO₂、MgO、GeO₂、Si₃N₄、ZnS、ZnTe、BNなどを用いることができるが、更にCなどや他にも耐湿性に優れた材料、記録層との密着性に優れた材料やレーザーによる記録・消去の際の熱的効果が大きいものを使用することができる。

【0017】反射層の材料としてはAl、Al-Ti、Al-Cr、Au、Cu、Siなどを示すことができ、再生信号の増幅効果やレーザー照射によって生ずる熱の拡散効果があるものが好ましい。光記録媒体の作製方法としては、射出成型などで片面にグルーブあるいはピットなどが形成されている基板にスパッタあるいは蒸着などで保護膜下層、光記録層、保護膜上層、反射層などを積層する。ここで用いられる基板の厚みとしては、0.6mm、1.2mmが最も一般的である。

【0018】本発明において用いられる短波長レーザーとしては、400～500nmの発振波長をもつレーザーであり、ガスレーザー、半導体レーザー、固体レーザーあるいは非線形光学材料を装備したレーザーなどを挙げることができる。現状ではArレーザー、非線形光学材料を装備したレーザーを使用することができるが、将来的には、400～500nmに発光波長をもつ半導体レーザーも使用可能である。

【0019】マークエッジ記録とは、レーザーで記録したピットのエッジを情報信号として用いる方法であり、CD、CD-ROM、DVD、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAMなどの光ディスクの記録方式である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の情報記録媒体およびその情報記録媒体の光記録膜の成膜方法について例示する。

(測定解析法) 水素量の測定は二次イオン質量分析装置(SIMS: 日立製作所製イオンマイクロアナライザーIMA-3)を用いた。但し、二次イオン質量分析装置のみでは絶対量は測定できないので、標準サンプルを不活性ガス融解法(堀場製作所製EMGA-621)を用いて一度水素量を測定し、この値を指標にしてSIMSから水素量を決定した。ここでいう量は質量比である。酸素が存在しているかどうかはやはりSIMSを用いて測定した。窒素はX線光電子分光(XPS: VGInst

uments INC. 製 ESCALAB 200-X) を用いて測定した。また、前述の不活性ガス融解法(堀場製作所製 EMGA-650)を用いると酸素、窒素の定量も可能である。

【0021】光学定数の測定法は分光エリブソ装置を用いて測定した。サンプルとしてはシリコンウエハーなどの平滑な基板上に光学定数のわかっている前述の保護膜を積層したのちその後更に光記録膜を積層させたサンプルあるいはまた更にこのサンプル上に保護膜を積層したサンプルを分光エリブソ用測定サンプルとして用いることができる。あるいは、作製した情報記録媒体を適切に不要な層を除去することにより、光記録層の光学定数を測定できるサンプルを作製することも可能である。本発明の光学定数測定には J. A. WOOLAM JAPAN 製の自動多入射角分光エリブソメータ(VASE)とそのエリブソメトリデータ解析ソフトウェア(WVASE32)を用いて測定した。使用入射角は 70° 、 75° 、 80° の3種類を用いた。通常の波長測定領域は300nm以上1700nmで行ったが、最低400nm~500nmまで測定できれば良い。ここでいう光学定数とは複素屈折率であり、屈折率と消衰係数を示す。

【0022】

【実施例1】厚さ0.6mmのポリカーボネート基板上にスパッタ法を用いて、下層保護層、光記録層、上層保護層、反射層の順に積層した。下層保護層、上層保護層としてはZnS+SiO₂を用いた。光記録層としてはSb-Te-Ge系合金を用いた。この際、スパッタガスとしてはArガスに10%の水素ガスを含有する混合ガスを用いた。反射層としてはアルミ合金を用いた。光記録層以外の層を作製する際のスパッタガスはArガスのみを使用した。各層の膜厚はそれぞれ基板側から順に170nm、300nm、120nm、1500nmとした。次にこの上にUV硬化樹脂を5 μ m塗布し、UVで硬化させ、短波長用光ディスクサンプルA1を作製した。また、光学定数を測定するサンプルを作製した。シリコンウエハー上にスパッタ法を用いて、光ディスクサンプルA1を作製した条件と全く同じ条件で下層保護層、光記録層、上層保護層の順に積層した。それぞれの膜厚は700nm、300nm、120nmであった。このサンプルを分光エリブソを用いて光記録層の光学定数を測定した。保護層の光学定数は予め測定しておきその値を用いて測定、解析を実施した。波長490nmにおけるアモルファスサンプルの屈折率、消衰係数はそれぞれ2.6、1.2であった。更に、このサンプルを275度、10分でオープンを用いて加熱処理をして再度、屈折率、消衰係数を測定した。結晶サンプルの屈折率、消衰係数はそれぞれ、1.5、2.4であった。短波長用光ディスクサンプルA1をアルゴンレーザ(波長488nm)を光源とする記録再生装置に装着し、記録

再生消去特性の測定を行った。その結果、488nmにおける記録パワー及び消去パワーがそれぞれ、8mW及び4mWでCN比52dB、消去率-26dBを得た。水素ガスの量はSIMSを用いた測定したところ2645ppmであった。

【0023】

【比較例1】実施例1と全く同様な方法で光ディスクサンプルA2を作製した。但し、今回は光記録層を積層する際のスパッタガスはArガスのみである。この際の記録パワー及び消去パワーは8.5mW及び4mWで、CN比44dB、消去率-28dBを得た。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ3.0、2.7であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ2.0、3.9であった。水素ガス量はSIMSを用いて測定したところ25ppmであった。

【0024】

【実施例2】実施例1と同様に短波長用光ディスクサンプルA3を作製した。但し、今回は光記録層を作製する際のスパッタガスとしてはArガスに水素ガスと酸素ガスを添加した。作製した膜中の水素量は345ppmであった。酸素量はSIMSからArガスのみで作製したサンプルに比べ2倍の酸素の存在が確認された。この際の記録パワー及び消去パワーは8mW及び4.2mWで、CN比52dB、消去率-27dBを得た。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ3.2、1.7であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ1.4、2.0であった。

【0025】

【実施例3】実施例1と同様に短波長用光ディスクサンプルA4を作製した。但し、今回は光記録層を作製する際のスパッタガスとしてはArガスに水素ガスと窒素ガスを添加した。作製した膜中の水素量は1523ppmであった。窒素量はX線光電子分光装置の分析で0.4%であった。この際の記録パワー及び消去パワーは7.5mW及び3.7mWで、CN比51dB、消去率-27dBを得た。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ3.0、1.6であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ1.8、2.4であった。

【0026】

【比較例2】実施例1と全く同様な方法で光ディスクサンプルA5を作製した。但し、今回は光記録層を積層する際のスパッタガスはArガス(60%)と水素ガス(40%)である。この際の記録パワーは6.5mWで44dBであったが消去比は最高で10dBしかでておらずほとんど消去できていなかった。また、アモルファスの屈折率、消衰係数はそれぞれ2.7、0.45であり、結晶の屈折率、消衰係数はそれぞれ2.2、1.1であった。水素ガス量はSIMSを用いて測定したところ11225ppmであった。

【0027】

7

【発明の効果】本発明により、適切な光学定数をもち、記録消去、安定性などのバランスがとれた短波長レーザー用として特に優れた相変化型情報記録媒体が提供され、*

8

* この短波長レーザー用相変化型情報記録媒体に短波長レーザーを用いてマークエッジ記録を行うことにより、大容量化が可能となる。